

5. Богданова Н.П., Кузьменков М.И., Белов И.А., Бацевичус О.Г. Исследование стеклянного полиалкенадного цемента для стоматологии // Материалы. Технологии. Инструменты.- 1998, №3.- С.45-47.
6. International Standard Dental waterbased cements, ISO 9917. First edition 1991.- С.12-15.
7. Цемент "Висфат", ТУ 64-2-159-77.
8. Журавлев В.Ф., Вольфсон С.Л., Шевелева Б.И. Процессы, протекающие при обжиге цинкфосфатного зубного цемента //ЖПХ, 1950, т.23, №2.- С.118-126.
9. Патент ВУ 2601, МКИ⁶ А61 к 6/083. Пломбировочный материал. 1998 г.
10. Патент ВУ 2602, МКИ⁶ А61 к 6/083. Пломбировочный материал. 1998 г.

УДК 666*942

М. И. Кузьменков, профессор;
 А. А. Мечай, мл. н. сотр.;
 А. А. Сакович, ассистент;
 Т. С. Куницкая, доцент

МАЛОЭНЕРГОЕМКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТОВ И БЕТОНОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Possible chemical activation of low- and high-base portland cement clinkers by introducing a sulphate mineral additive is suggested. It is shown that this does not make the construction and technical properties of the activated cements in any way inferior to those of commercial portland cement.

Современные экономические условия диктуют необходимость внедрения ресурсо- и энергосберегающих технологий в производство строительных материалов, в частности вяжущих веществ. Производство цемента является одним из наиболее энергоемких в данной отрасли (около 70% в структуре себестоимости занимают энергозатраты).

В мировой практике проблема снижения энергоемкости цементного производства решается по следующим направлениям:

а) Использование сухого способа производства, обеспечивающего по сравнению с мокрым способом более низкие (в 1.6 – 1.8 раза) затраты тепловой энергии. Однако реализация данного направления в

нашей стране осложняется высокой природной влажностью (до 30%) основного цементного сырья – глины, мела, мергеля.

б) Снижение основности портландцементного клинкера с последующей его активацией. Уменьшение энергопотребления при этом достигается за счет снижения в сырьевой смеси доли CaCO_3 , на разложение которого затрачивается основная часть тепловой энергии, а также вследствие более низкой температуры минералообразования низкоосновного клинкера. В этом направлении ведутся научные исследования во всем мире, и оно является весьма перспективным при условии эффективной активации белитовой фазы, которая обладает невысокой прочностью в ранние сроки твердения.

в) Снижение уровня энергозатрат при обжиге портландцементного клинкера за счет создания неравновесных условий формирования клинкерных фаз, а также использование в сырьевой смеси минерализаторов, снижающих температуру фазообразования. Во многих случаях эти приемы сопряжены с необходимостью усложнения аппаратного оформления технологического процесса, что требует больших капитальных затрат.

г) Получение смешанных цементов, включающих в своем составе различные добавки, которые влияют на процессы гидратации и твердения. Практически всегда такие цементы имеют более низкую марочность и более узкую область применения по сравнению с бездобавочными.

В нашей стране эта проблема решается разными путями: использованием разжижителей сырьевого шлама, снижающих его влажность; получением добавочных цементов и т.д. Наиболее радикальный способ экономии тепловой энергии использован на Белорусском цементном заводе (г. Костюковичи), технологический процесс на котором осуществляется по сухому способу. Однако применение сильно увлажненного сырья (мергеля) значительно усложняет технологию, в результате чего экономия топлива оказалась не очень высокой.

Учитывая научный опыт получения сульфоалюминатно-белитовых клинкеров, использования их в качестве добавки в портландцементный клинкер, а также модифицирования портландцементов сульфоалюминатными и сульфосиликатными добавками, на кафедре химической технологии вяжущих материалов разработана научная концепция получения малоэнергоёмких сульфоминеральных добавок (СМД), включающих ангидрит, сульфоалюминат и сульфосиликат кальция, аморфный кремнезем, и использования их для химической

активации цементов на основе рядовых и низкоосновных промышленных клинкеров. Предпосылками для этого является:

- образование в твердеющей системе игольчатых кристаллов гидросульфоалюмината и гидросульфосиликата кальция, создающих дополнительный кристаллический каркас и уплотняющих структуру цементного камня [1];

- повышение степени гидратации алита и белита в присутствии вышеуказанных соединений [2];

- наличие аморфного кремнезема, способствующего выведению из зоны реакции ионов Ca^{2+} и значительному увеличению за счет этого движущей силы процесса гидролиза силикатных фаз, а также образованию большого количества низкоосновных гидросиликатов кальция, уплотняющих и упрочняющих твердеющую систему [3].

Предварительные поисковые исследования показали, что необходимую минералогическую основу СМД может обеспечить использование сырьевой смеси, включающей глины различных месторождений и фосфогипс Гомельского химического завода (ГХЗ). В настоящее время фосфогипс практически не используется и на ГХЗ его накопилось около 14 млн. тонн, что негативно сказывается на состоянии окружающей среды. Известные технические решения по переработке фосфогипса нацелены в основном на получение малотоннажных продуктов и поэтому не могут решать данную проблему в полном объеме. Наиболее перспективным потребителем фосфогипса в связи с этим может стать цементная промышленность (до 100 тыс. тонн в год). Исследованием возможности переработки фосфогипса на специальные ускоряющие добавки и цементы занимались многие специалисты [4]. Однако все разработанные технологии получения таких добавок и цементов требуют высокотемпературного обжига, вызывающего улетучивание вредных компонентов, и использования высококачественного глиноземистого сырья (каолины, бокситы), которое в нашей стране отсутствует.

Результаты наших исследований [5, 6] показали, что сульфоминеральные добавки, полученные путем низкотемпературного обжига (700-1000°C) смеси фосфогипса и глин различных месторождений, хорошо зарекомендовали себя как активаторы процессов гидратации и твердения высокоосновных и низкоосновных портландцементов. СМД вводится в состав портландцемента в количестве 5 – 15%. Последующие опыты дали основание полагать, что химический состав глин оказывает значительное влияние на фазообразование и активирующие свойства добавок.

Для исследований использовались низко- и среднеалюминатные глины с различным содержанием примесных соединений. Состав наиболее типичных глин представлен в табл. 1.

Таблица 1
Химический состав глин (масс. %)

Оксид	Глина			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
SiO ₂	43.92	61.46	58.10	51.20
Al ₂ O ₃	15.55	16.88	9.57	16.60
Fe ₂ O ₃	6.71	6.90	4.18	7.44
CaO	11.36	1.52	9.15	5.40
TiO ₂	0.13	–	0.34	0.80
MgO	2.62	1.18	2.76	2.70
K ₂ O	3.11	0.25	2.64	3.99
Na ₂ O	1.31	1.86	1.67	0.67
SO ₃	0.33	–	0.25	–
ппп	14.70	10.42	11.22	11.20

Таблица 2
Прочность цементного камня, МПа, с СМД на основе различных глин

Время твёрдения, сут	Прочность цементного камня, МПа, с СМД на основе глины			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
3	72.1	66.3	65.9	48.5
28	102.3	94.6	90.4	78.4

Критерием качества полученных добавок служила прочность цементного камня в возрасте 3 и 28 суток. В качестве второго компонента цемента использовали низкоосновный портландцементный клинкер с $KH=0.78$; $n=2.85$; $p=0.85$. Контрольным образцом служил портландцемент марки 500. Полученное вяжущее испытывали на образцах-кубиках 20x20x20 мм из раствора 1:0 при В/Ц=0.25. Результаты испытаний представлены в табл. 2.

Прочность контрольного образца в возрасте 3 суток – 45.5 МПа, 28 суток – 84.5 МПа.

Очевидно, что прочность цементного камня в данном случае зависит от минералогической основы СМД, являющейся следствием химического состава глин. Используемые глины отличаются количеством примесных соединений (K_2O , Na_2O , Fe_2O_3 , TiO_2), а также содержанием Al_2O_3 и SiO_2 . Кроме того, может оказывать влияние и недостаточное количество CaO , необходимого для образования сульфоалюмината и сульфосиликата кальция.

Для теоретического обоснования возможных реакций минералообразования в системе «фосфогипс - глина» был проведен термодинамический анализ, в котором использовались данные [7] (табл. 3).

Таблица 3

Изменение энергии Гиббса реакций минералообразования при различных температурах

Реакции	$\Delta G^\circ_{T_2}$, кДж/моль		
	700°C	900°C	1100°C
1. $CaO + Al_2O_3 \rightarrow CaO \cdot Al_2O_3$	-28.1	-29.9	-31.6
2. $2CaO + Fe_2O_3 \rightarrow 2CaO \cdot Fe_2O_3$	-25.4	-25.7	-25.4
3. $2CaO + Al_2O_3 + SiO_2 \rightarrow 2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$	-154.4	-161.4	-172.7
4. $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 + CaO \rightarrow CaO \cdot Al_2O_3 + 2CaO \cdot SiO_2$	-228.3	-269.7	-311.9
5. $3CaCO_3 + 3Al_2O_3 + CaSO_4 \rightarrow 3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$	-206.7	-341.6	-473.2
6. $4CaCO_3 + 2SiO_2 + CaSO_4 \rightarrow 2(2CaO \cdot SiO_2) \cdot CaSO_4$	-220.6	-378.1	-480.0
7. $Na_2O + 3SiO_2 \rightarrow Na_2O \cdot 3SiO_2$	-678.5	-665.2	-655.0
8. $K_2O + 4SiO_2 \rightarrow K_2O \cdot 4SiO_2$	-864.6	-854.5	-849.9
9. $Na_2O + Al_2O_3 + 6SiO_2 \rightarrow Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	-1212.4	-1185.1	-1152.8
10. $K_2O + Al_2O_3 + 3SiO_2 \rightarrow K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$	-1441.7	-1430.8	-1421.2

Как показывают данные табл. 3, процессы фазообразования в данной системе при температуре 700 – 1100°C позволяют получить продукт с необходимой минералогической основой, включающей алюминат, сульфоалюминат и сульфосиликат кальция. Присутствие в

данной системе Fe_2O_3 приводит к связыванию CaO . Кроме того, достаточно велика вероятность образования геленита, являющегося гидравлически инертным веществом. В то же время при наличии избыточного количества CaO и взаимодействии с ним геленита происходит разложение последнего с образованием алюмината и силиката кальция.

Обращает на себя внимание возможное взаимодействие щелочных примесей с основными минералообразующими оксидами. Отрицательное изменение энергии Гиббса при этом достаточно велико и позволяет предположить значительное влияние щелочей на фазовый состав СМД. Щелочные силикаты и алюмосиликаты, термодинамическая вероятность образования которых очень высока, могут связывать значительное количество активных SiO_2 и Al_2O_3 , необходимых для получения сульфоалюмината и сульфосиликата кальция.

С целью исследования фазового состава СМД был проведен рентгенофазовый анализ продуктов обжига смеси фосфогипса и глин различного химического состава. Установлено, что основными фазами во всех спеках являются ангидрит, сульфосиликат кальция, кремнезем, моноалюминат кальция. Наименьшая интенсивность рефлексов данных фаз обнаружена на рентгенограмме СМД на глине № 4. Кроме того, отсутствует рефлекс сульфоалюмината кальция, имеющийся на рентгенограммах СМД на других глинах. По нашему мнению, это может быть вызвано влиянием примесей, в достаточно большом количестве присутствующих в данной глине.

Для определения количества SO_3 , связанного в сульфоминералах, был проведен химический анализ спеков по методу Т. В. Кузнецовой [8]. Установлено, что СМД на основе глины № 1 содержит 10.3% связанного SO_3 , глины № 2 – 10.0%, глины № 3 – 8.3%, глины № 4 – 12.3%. Более низкое по сравнению с другими содержание связанного SO_3 в СМД на глине № 3 вызвано, вероятно, недостаточным количеством Al_2O_3 . Более высокое значение аналогичной величины для СМД на глине № 4 может быть связано с повышенным содержанием в ее составе Fe_2O_3 , который может интенсифицировать процесс связывания SO_3 , образуя сульфоалюмоферриты кальция.

Для подтверждения сделанных выше предположений было проведено изучение влияния примесей, содержащихся в глинах, на фазовый состав СМД. В сырьевую смесь добавки на основе глины № 1 дополнительно вводили 1 и 2% Na_2O , 1 и 2% K_2O , 2 и 4% Fe_2O_3 , 2 и 4% CaO , 0.5 и 1% TiO_2 . После обжига спеки охлаждали и проводили рентгенофазовое исследование. Образцом для сравнения служил спек без вводимых примесей.

Анализ данных РФА показал, что фазовый состав СМД, включающих дополнительно введенные примеси, претерпевает существенные изменения.

Рентгенограммы спеков, содержащих дополнительное количество щелочей, характеризуются отсутствием рефлекса сульфоалюмината кальция, а также значительным уменьшением рефлексов сульфосиликата кальция, кремнезема и ангидрита. Вместе с тем обнаружены калиево- и натриево-кальциевые силикаты $K_2O \cdot CaO \cdot SiO_2$ и $Na_2O \cdot CaO \cdot SiO_2$. Взаимодействие данных соединений с ангидритом, видимо, не происходит, что и вызывает снижение интенсивности дифракционных отражений сульфосиликата кальция. Обнаружены также рефлексы щелочных алюмосиликатов $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ и $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, образование которых подтверждается термодинамическими расчетами. Связывая значительное количество Al_2O_3 и SiO_2 , данные соединения препятствуют образованию как сульфосиликата, так и сульфоалюмината кальция.

Анализ рентгенограмм спеков, содержащих дополнительное количество Fe_2O_3 , показал значительное смещение рефлекса сульфоалюмината кальция ($d=0.376$ нм) в область больших углов ($d=0.368$ нм), вызванное образованием твердого раствора типа $C_3A_{2.75}F_{0.25}CS - C_3F_3CS$, обладающего слабыми вяжущими свойствами, а также уменьшение рефлексов сульфосиликата и моноалюмината кальция. Кроме того, наблюдается появление рефлексов $2CaO \cdot Fe_2O_3$.

Примесь TiO_2 также вызывает значительное смещение рефлекса сульфоалюмината кальция (до $d=0.369$ нм), что связано, видимо, с образованием твердого раствора, аналогичного вышеописанному. Установлено также, что в данной системе образуются гидравлически инертные перовскит ($CaO \cdot TiO_2$) и титанит ($CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2$), препятствующие формированию необходимой минералогической основы.

Рентгенограммы спеков, содержащих дополнительное количество CaO , характеризуются увеличением рефлексов моноалюмината, сульфоалюмината и сульфосиликата кальция. Кроме того, характер большинства рефлексов рентгенограммы (диффузность и значительное смещение) свидетельствует об образовании твердых растворов, предположительно на основе C_2S и CA , включающих вследствие своей большой изоморфной емкости имеющиеся примеси. Причем указанные твердые растворы имеют высокую гидравлическую активность.

Таким образом, модифицирование сырьевой смеси СМД дополнительным количеством CaO способствует образованию необходимой

минералогической основы, а также веществ, связывающих вредные примеси.

Для подтверждения сделанных выводов было проведено исследование влияния примесей на количество связанного в сульфоминералы SO_3 и на прочность цементного камня (табл. 4).

Таблица 4

Влияние примесей на количество связанного SO_3 в СМД и прочность цементного камня

Примесь	Количество, масс. %	Связанный SO_3 , масс. %	Прочность, МПа, в возрасте, сут.			
			1	3	7	28
Na_2O	1	7.9	28.3	70.4	72.3	79.9
	2	6.2	25.1	80.3	69.0	75.6
K_2O	1	7.5	25.3	68.1	75.6	83.0
	2	6.3	18.4	75.7	73.9	78.3
Fe_2O_3	2	12.0	22.8	56.4	71.8	88.3
	4	13.4	19.6	48.3	56.7	66.7
TiO_2	0.5	9.2	26.0	59.1	70.9	81.4
	1	8.8	23.5	46.6	59.4	69.2
CaO	2	11.8	39.1	78.6	97.8	110.5
	4	13.6	42.4	82.2	105.3	112.9
контрольный		10.3	35.4	72.1	90.6	102.3

Данные табл. 4 подтверждают негативное влияние щелочей, Fe_2O_3 , TiO_2 на качество СМД. Количество связанного SO_3 снижается при введении всех перечисленных примесей, кроме Fe_2O_3 .

Дополнительная примесь щелочей привела к неожиданно высокому значению прочности в возрасте 3 суток, а также к замедлению роста прочности и даже ее спаду в возрасте 7 суток. По нашему мнению, это может быть связано с активирующим действием продуктов реакции, образующихся при взаимодействии щелочных оксидов с кремнеземом при обжиге СМД, и влияния образовавшихся соединений на процесс гидратации и твердения цемента. Спад прочности в возрасте 7 суток является следствием дисбаланса между формированием плотной структуры цементного камня и кристаллического каркаса из кристаллов этtringита.

Повышение прочности цемента при использовании СМД с избытком СаО в свете вышеизложенных результатов исследований представляется совершенно логичным. Однако оксид кальция, вводимый в сырьевую смесь в виде мела, выполняет еще одну важную функцию. При приготовлении сырьевого шлама он способствует нейтрализации кислых фтор- и фосфорсодержащих соединений в фосфогипсе и предотвращает тем самым вредное газовыделение при обжиге.

Химический анализ показал, что СМД, обеспечивающая оптимальные прочностные свойства цемента, имеет следующий минералогический состав: сульфоминералы – 50-55%, β -CaSO₄ – 30-35%, аморфный SiO₂ – 6-7%, кристаллический SiO₂, СА, С₂S - остальное.

Для изучения влияния СМД на процессы гидратации и твердения цемента использовали составы вяжущего, включающие высоко- и низкоосновные портландцементные клинкера и сульфоминеральные добавки.

Химическая активация высокоосновных и низкоактивных белитовых клинкеров на стадии гидратации путем введения при помолу цемента различных активирующих добавок является в настоящее время малоисследованным направлением вследствие их ограниченного выбора и низкой эффективности. Поэтому значительный научный интерес представляет химическое модифицирование цементов добавкой, включающей активные компоненты (сульфоалюминат и сульфосиликат кальция, ангидрит, аморфный кремнезем).

В связи с этим целесообразным является изучение влияния активных составляющих синтезированной сульфоминеральной добавки на процессы гидратации и твердения портландцементов, а также условия формирования, состав и структуру продуктов новообразований цементного камня.

Для исследования процессов гидратации и твердения использовались цементы следующих составов:

№ 1 – 90% низкоосновного клинкера (КН=0.78; n=2.85), 10% СМД;

№ 2 – 90% высокоосновного клинкера (КН=0.90; n=2.36), 10% СМД

№ 3 – 97% низкоосновного клинкера, 3% двуводного гипса;

№ 4 – 97% высокоосновного клинкера, 3% двуводного гипса.

Цементы двух последних составов служили образцами для сравнения.

Для исследований готовили образцы-кубики 20x20x20 мм из раствора 1:0 при В/Ц=0.25. После 1, 3, 7, 28 и 360 суток гидратации образцы испытывали на прочность, а также готовили пробы для РФА, ДТА, ИКС и РЭМ. Прочность активированного и контрольных цементов в различные сроки гидратации представлена в табл. 5.

Таблица 5

Прочность цементов в различные сроки гидратации

Цемент	Прочность, МПа, в возрасте, сутки				
	1	3	7	28	360
№ 1	36.5	78.4	102.1	114.0	154.1
№ 2	40.2	78.8	106.7	126.1	142.5
№ 3	20.3	45.2	63.6	75.5	118.8
№ 4	26.0	56.7	77.0	92.5	126.5

Как видно из данных табл. 5, темпы набора прочности активированных цементов значительно превышают аналогичные величины для контрольных образцов во все сроки твердения. Очевидно, что повышенная гидравлическая активность цементов СМД обусловлена ее активирующим воздействием на процессы гидратации.

Дифференциально-термический анализ показал, что в ранние сроки гидратации на кривых ДТА исследованных образцов цементного камня в области 120 – 170°С обнаруживается совместный эндоэффект обезвоживания этtringита и потери межслоевой воды гидросиликатами кальция. Причем у образцов активированного цемента данный эффект имеет большую интенсивность и является более узким по сравнению с контрольными образцами. Это свидетельствует о более высоком содержании этtringита, а также низком содержании межслоевой гидратной воды. Последний факт является положительным моментом, так как значительное количество межслоевой воды способствует разрыхлению гидратной структуры и снижению прочности твердеющей системы.

Обращает на себя внимание различная интенсивность эндоэффектов при 470 – 515°С, соответствующих дегидратации портландита. Если различная величина данного эффекта для контрольных цементов вследствие различного содержания алита является фактом закономерным, то существенное снижение содержания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в образцах с добавкой свидетельствует о его интенсивном связывании аморфным

кремнеземом. Поэтому величина эндоэффекта разложения портландита в данном случае не может служить характеристикой скорости процесса гидратации. Аналогичная диспропорция наблюдается и при анализе содержания кальцита, количество которого свидетельствует также и о плотности твердеющей системы, препятствующей интенсивной карбонизации извести.

В области 820 – 850°C на дериватограмме образцов с СМД зафиксирован эндоэффект, соответствующий удалению химически связанной воды из кристаллической решетки тоберморитоподобных гидросиликатов кальция, а при 860 – 920°C - экзоэффект, характеризующий кристаллизацию аморфных продуктов дегидратации гелеобразного соединения состава $(0.8-1.5)CaO \cdot SiO_2 \cdot (0.5-2.5)H_2O$ и образование β -волластонита. Аналогичное явление у контрольных образцов не фиксируется, однако отмечается более высокое содержание высокоосновных гидросиликатов кальция, дегидратации которых соответствуют эндоэффекты в области 170 – 450°C и 650 – 800°C.

Образование большого количества низкоосновных гидросиликатов кальция переменного состава обуславливает невозможность корректного использования методики определения степени гидратации цемента, предусматривающей прокалывание гидратированного цементного камня до температуры 600°C, так как дегидратация вышеуказанной фазы происходит в интервале температур 700 – 850°C, в который входит и температура декарбонизации кальцита (780 – 805°C). В связи с этим для более полного представления о характере процессов гидратации и более точной идентификации продуктов новообразований был проведен рентгенофазовый анализ.

Данные РФА подтвердили более высокую степень гидратации силикатных фаз активированных цементов по сравнению с контрольными образцами, что выражалось в интенсивном снижении рефлексов алита и белита. Повышение скорости гидратации цемента с СМД сопровождается появлением кристаллических гидросиликатов кальция различной основности типа гиролита, афвиллита, CSH(B). В возрасте 28 и 360 суток появляются также рефлексы гиллебрандита, что свидетельствует о снижении интенсивности пуццоланизации цементного камня, хотя большинство гидросиликатов имеет все же низкоосновный характер.

Рентгенофазовый анализ подтвердил также образование в цементном камне с СМД этtringита и гидросульфосиликата кальция, обусловленное минералогической основой СМД. Количество этtringита

гита стабилизируется после 3 суток гидратации, что оказывает положительное влияние на процесс формирования структуры и набора прочности.

Общая интенсивность дифракционных отражений гидратных фаз позволяет сделать вывод о том, что в присутствии СМД происходит более быстрый процесс кристаллизации аморфных продуктов новообразований, а основность гидросиликатов кальция снижается. Это имеет, очевидно, существенное значение для повышения прочности твердеющей системы. Интенсивная кристаллизация аморфных фаз способствует удалению гелеобразной оболочки, образующейся на поверхности гидратирующихся зерен алита и белита и затрудняющей диффузию воды к негидратированной поверхности, что и вызывает ускорение гидратации силикатных фаз.

ИК-спектроскопическое исследование подтвердило выводы, сделанные по результатам ДТА и РФА. Общие изменения спектров при гидратации проявляются в увеличении их диффузности и изменении интенсивности. Кроме того, наблюдается значительное смещение в область высоких частот полосы $800 - 1000 \text{ см}^{-1}$. Приведенные факторы свидетельствуют об изменении характера связи кремнекислородных тетраэдров и их интенсивной полимеризации, что наиболее ярко было выражено на ИК-спектре образца цементного камня с СМД.

Для исследования микроструктуры гидратированных цементов использовалась растровая электронная микроскопия. Характерной особенностью цементного камня с СМД является наличие большого количества волокнистых кристаллов гидросиликатов кальция тоберморитового ряда размером $0.4 - 0.6 \text{ мкм}$, которые пронизывают массу чешуйчато-слоистых и гелевидных образований и переплетаются между собой, создавая прочный пространственный кристаллический каркас.

При меньшем увеличении на фотографии микроструктуры цементного камня с СМД видны длинные призматические кристаллы этtringита и гидросульфосиликата кальция различного размера, большая часть которых скрыта другими продуктами гидратации цемента. Особенности строения данных кристаллов (размер грани в поперечнике составляет $1.3 - 3.2 \text{ мкм}$ при относительно небольшой длине) позволяют предположить спонтанный характер кристаллизации этtringита и гидросульфосиликата кальция, что обеспечивает отсутствие вероятности возникновения вредных внутренних напряжений и быстрый рост прочности [9].

В отличие от активированных цементов, образцы цементного камня без СМД не обладают ярко выраженной кристаллической структурой. Наблюдается значительное количество аморфной фазы, что препятствует гидратации и обуславливает более низкую прочность.

Таким образом, с помощью комплекса методов исследований установлено, что сульфоминеральная добавка значительно активизирует процессы гидратации и твердения силикатных фаз. Активирующее воздействие добавки состоит в изменении морфологии продуктов гидратации силикатных фаз цементного камня в сторону повышения содержания хорошо закристаллизованных гидросиликатов кальция различной основности, в первую очередь – низкоосновных, создающих пространственный кристаллический каркас, способствующий уплотнению и упрочнению системы. Повышенная интенсивность кристаллизации аморфных продуктов новообразований достигается за счет наличия армирующих кристаллов эттрингита и гидросульфосиликата кальция, являющихся центрами кристаллизации. Это является предпосылкой для ускорения гидратации алита и белита вследствие облегчения диффузии воды к непрореагировавшей поверхности. Положительную роль играет также наличие определенного количества алита в клинкере, обеспечивающего при гидратации необходимую концентрацию извести и являющегося активатором гидратации белита. Повышенное количество гидросиликатной фазы достигается за счет интенсивной пуццоланизации цементного камня сульфоминеральной добавкой, включающей аморфный SiO_2 .

Активирующее действие СМД обеспечивает высокую прочность цементов во все сроки гидратации. Однако для успешного использования полученных цементов в производстве необходимо было определить их физико-механические свойства и их соответствие ГОСТу.

Для определения физико-механических свойств использовали низкоосновный и высокоосновный портландцементы, включающие соответствующие клинкера и 10% СМД. Контрольными образцами служили портландцемент марки 500 ОАО «Красносельскцемент» и низкоосновный цемент, содержащий 97% клинкера и 3% двуводного гипса. Результаты испытаний представлены в табл. 6.

Результаты испытаний физико-механических свойств активированных цементов показали их соответствие всем показателям ГОСТ 310.-81, что подтверждается протоколами испытаний в независимых аккредитованных лабораториях. Немаловажное значение имеет соот-

ветствие стандарту таких показателей, как сроки схватывания и равномерность изменения объема, так как значения данных показателей у сульфоалюминатных, сульфосиликатных цементов и цементов с различными сульфоалюминатными добавками часто выходят за пределы стандартных величин и значительно сужают область их применения. Таким образом, использование сульфоминеральной добавки для активации низкоосновных клинкеров позволяет получить быстротвердеющий цемент марки 500 – 550.

Таблица 6
Физико-механические свойства цементов

Показатели	Состав цемента			
	90% НК, 10% СМД	90% ВК, 10% СМД	97% НК, 3% ГК	97% ВК, 3% ГК
Нормальная плотность, %	24.6	22.8	25.8	26.0
Сроки схватывания, час-мин				
начало	2–40	3–15	5–50	4–40
конец	3–20	4–40	6–40	5–50
Равномерность изменения объема	норма	норма	норма	норма
Предел прочности при изгибе, МПа, в возрасте, сутки				
1	2.6	2.7	1.8	2.2
3	4.1	4.9	3.2	3.6
28	6.6	7.4	5.2	6.0
Предел прочности при сжа- тии, МПа, в возрасте, сутки				
1	13.1	15.4	6.1	8.8
3	25.5	35.6	15.9	23.2
28	53.4	55.7	38.1	50.2
Предел прочности при сжатии после пропаривания, МПа	33.3	35.1	27.5	31.7

Примечание. НК – низкоосновный клинкер; ВК – высокоосновный клинкер; ГК – гипсовый камень (здесь и далее по тексту).

Для более полного изучения эксплуатационных свойств цемента необходимо исследование строительно-технических свойств бетона на его основе. Как известно, основные строительно-технические свойства бетона определяются видом и качеством используемых для их изготовления цементов. Быстрый рост прочности активированных цементов в ранние сроки твердения позволил предположить возможность существенного снижения энергозатрат при тепловлажностной обработке изделий из бетона и железобетона. В настоящее время производственные мощности по выпуску сборного железобетона в нашей стране составляют около 4,5 млн. м³ в год. Технология их изготовления включает в себя весьма энергоемкий процесс – пропаривание. На его осуществление расходуется в среднем 0,35 Гкал на 1 м³ бетона (59 кг условного топлива) при стоимости 1 Гкал в 14 долл. США. Общие годовые энергозатраты при этом составляют около 265000 тонн условного топлива. В связи с этим возможность снижения затрат на тепловлажностную обработку за счет использования высокоэффективных быстротвердеющих цементов является весьма актуальной.

Для исследований был принят следующий состав бетона (на 1 м³): цемент – 350 кг; песок – 700 кг; щебень – 1180 кг; вода – 170 кг. Готовились образцы-кубы размером 100х100х100 мм. Прочность бетона нормально-влажностного твердения в различные сроки представлена в табл. 7.

Таблица 7

Прочность бетона нормально-влажностного твердения

Состав цемента	Прочность бетона, МПа, в возрасте, сутки			
	1	2	3	28
90% ВК				
10% СМД	8.8	17.0	21.6	37.3
97% ВК				
3% ГК	2.5	7.1	11.2	34.8

Бетон на основе активированного цемента показал более быстрые темпы набора прочности по сравнению с контрольным образцом, что является предпосылкой для использования более экономичного режима гидротермальной обработки.

С целью определения возможности снижения энергозатрат при пропаривании был использован следующий режим: выдержка бетона после затворения при $t=20^{\circ}\text{C}$ – 3 часа; подъем температуры до 50°C – 3

часа; изотермический прогрев при $t=50^{\circ}\text{C}$ – 6 часов; охлаждение – 8 ч. Тепловлажностная обработка производилась в лабораторной пропарочной камере. Последующее твердение бетона осуществлялось в камере нормального твердения в соответствии с ГОСТ 10180-90. Прочность бетонов представлена в табл. 8.

Таблица 8

Прочность бетонов после тепловлажностной обработки

Состав цемента	Прочность бетона в различные сроки, МПа			
	4 ч	1 сут.	4 сут.	28 сут.
90% ВК				
10% СМД	23.4	24.5	25.5	38.0
97% ВК				
3% ГК	8.4	9.3	17.6	26.9

Как видно из данных табл. 8, использованный режим гидротермальной обработки позволяет получить высокопрочный бетон на основе активированного цемента, а также сэкономить около 50% тепловой энергии.

Не менее важным является исследование и строительно-технических свойств бетона (табл. 9).

Таблица 9

Строительно-технические свойства бетонов

Показатели	Состав цемента	
	90% ВК; 10% СМД	97% ВК; 3% ГК
Осадка конуса, см	4.5	4.0
Плотность, кг/м^3	2400	2390
Водопоглощение, %	5.2	5.5
Морозостойкость	F100	F100

Бетон на исследуемом цементе показал хорошую удобоукладываемость, а также высокую плотность, что обусловило низкую пористость и достаточную марку по морозостойкости.

Таким образом, применение активированного цемента позволяет получать раствор и бетон с улучшенными физико-механическими и строительно-техническими свойствами. Величины всех показателей находятся в пределах установленных стандартных значений. Цемент

показал повышенную стойкость к воздействию агрессивных сред. Высокие темпы набора прочности позволяют использовать экономичный режим тепловлажностной обработки и экономить около 50% тепловой энергии.

Результатом проведенных исследований стала разработка технологии получения сульфоминеральной добавки, которая была успешно апробирована на Петриковском керамзитовом заводе. Промышленная апробация подтвердила технологичность разработанного процесса. Физико-химические свойства полученного продукта соответствовали необходимым условиям и подтвердили данные лабораторного эксперимента. В настоящее время сульфоминеральная добавка проходит испытания на цементных заводах Республики Беларусь.

ЛИТЕРАТУРА

1. Атакузиев Т.А. Сульфоминеральные клинкера и цементы на их основе // Цемент. –1984. –№ 6. –С. 16–17.
2. Кривобородов Ю.Р., Лютикова Т.А. Сульфоалюминатные цементы // Цемент. –1993. –№ 5–6. –С. 57–60.
3. Сычев М.М., Казанская Е.Н., Петухов А.А. Активация твердения портландцемента с помощью глинистых добавок // Цемент. –1982. –№ 1. –С. 12–13.
4. Раденкова-Янева М., Янев И. Активирание на свързващата способност на белитови свързващи вещества с помощта на фосфогипс // Техническа мисъл. –1985. –22, № 3. –С. 73–76.(болг.)
5. Kuzmenkov M.I., Kunizkaja T.S., Metschei A.A. Herstellung von hochaktivem Belitzement / 13 Internationale Baustofftagung. –В. 2. –Weimar: 24–26 September –1997.–S. 415–420.(нем.)
6. Получение высокоактивного цемента для беспропарочной технологии бетона / М.И.Кузьменков, Т.С.Куницкая, А.А.Сакович, А.А.Мечай // Промышленность стройматериалов и стройиндустрия, энерго- и ресурсосбережение в условиях рыночных отношений: Сб. докл. Междун. конф., Белгород, 6–9 окт. 1997 / Белгородская гос. технол. акад. строит. мат-лов. –Белгород, 1997. –Ч. 1. –С. 91–95.
7. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. –М.: Стройиздат, 1986. –407 с.
8. Кузнецова Т.В., Панина Н.С., Незнамова С.Т. Химический анализ сульфоалюминатного клинкера // Цемент. –1993. –№ 5–6. –С. 53–55.

9. Глекель Ф.Л. Физико-химические основы применения добавок к минеральным вяжущим. –Ташкент: ФАН, 1975. – 197 с.

УДК 681.3.069:002.513

А.В. Жлобич, доцент;
В.Н. Фарафонов, доцент

НА ПУТИ СОЗДАНИЯ БАЗЫ ДАННЫХ ПО ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЮ В ОБЛАСТИ ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ И ОБОРУДОВАНИЯ

The problem to create the information database on the energy saving for chemical technologies is discussed.

В последние годы XX века в Республике Беларусь, в странах СНГ и мира задаче снижения энергозатрат, использования низкопотенциальных вторичных энергоресурсов (ВЭР) уделяется повышенное внимание. О состоянии этого вопроса свидетельствует информация, получаемая из текущих источников на бумажных носителях, во время конференций, на выставках и т. д.

На кафедре энергосбережения, гидравлики и теплотехники БГТУ создается первичная автоматизированная база данных по энергосбережению в химической, лесной и деревообрабатывающей промышленности [1]. Первый опыт такой работы в области химических технологий позволяет сделать некоторые выводы.

Основой обзора служит научно-техническая литература, имеющаяся, прежде всего, в библиотеке БГТУ, а также в фундаментальной библиотеке Республики Беларусь, поступившая в течение последних 10 лет. Объем выборки составляют статьи по вопросам энергосбережения, опубликованные в отраслевых журналах, академических, других изданиях на русском языке, просмотрено около 800 журналов. Из обзора следует, что наибольшее количество статей по экономии энергоресурсов (химической, тепловой, электрической, механической энергии) содержат журналы: «Химическая промышленность», «Стекло и керамика», «Цемент».

На рисунке представлена гистограмма, показывающая распределение такой информации в десяти наименованиях журналов. Академические журналы, публикуя материалы физического содержания, например ИФЖ, информации технико-экономического характера обычно не дают. К сожалению, в библиотеках республики отсутствуют многие иностранные источники, но широкую информацию по энерго-